Beitrag zur Kenntnis der Chinoxaline und linearen Naphtophenazine

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Johann Wolfgang Goethe-Universität

zu Frankfurt am Main

vorgelegt von

ERICH JUTZ

aus Mainz

1938

DRUCKEREI H. KÖHLER, FRANKFURT A. M.-SÜD, GUTZKOWSTR. 3

Referent: Professor Dr. W. Borsche

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Februar 1938

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern

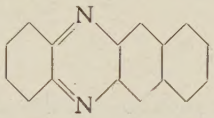
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546424_0028

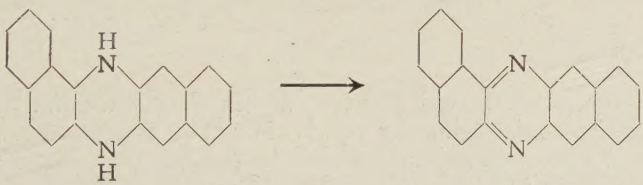
Theoretischer Teil

Die große Bedeutung des Anthrachinons in der Farbstoffchemie hat mich veranlaßt, nach stickstoffhaltigen Analogons der Anthrachinonreihe zu forschen, die als Ausgangsprodukte für die Synthese von analogen Farbstoffen dienen sollen. Für die Darstellung solcher Chinone erschien mir das System des linearen Naphtophenazins als besonders geeignet.

Durch doppelseitige Angliederung des Benzolkernes an den Pyrazinkern erhält man bekanntlich das Phenazin, von dem sich durch Angliederung weiterer Ringe Systeme mit höherer Ringzahl ableiten. Unter diesen mehrkernig-kondensierten Pyrazin-Systemen ist nun dasjenige, welches einen Pyrazinkern zwischen einem Naphtalin- und Benzolkern in linearer ortho-Kondensation enthält, das System des oben erwähnten lin.-Naphtophenazins nur in einer geringen Zahl von Derivaten bekannt geworden.[1])



Der Stammkörper dieser Gruppe, das lineare Naphtophenazin ist zum ersten Mal von Hinsberg durch Oxydation der Dihydroverbindung dargestellt worden.[2]) Von den übrigen wenigen Verbin-

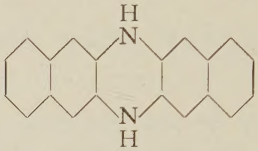


dungen dieser Reihe sei nur das lin.-ang-.Dihydronaphtazin, das durch Oxydation das entsprechende Azin liefert, und das lin.-Dihydronaphta-

[1]) Hinsberg, A. 319, 261; Zinke und Fries, A. 334, 360; Fries und Empson, B. 42, 3381.

[2]) A. 319, 261.

zin hervorgehoben, die ebenfalls von Hinsberg aufgefunden[3]) und erstmals beschrieben worden sind. Von besonderem Interesse ist hier die von Hinsberg gemachte Feststellung, daß das lin.-Dihydro-



naphtazin nicht mehr in das entsprechende Azin übergeführt werden kann.

Chinone der Gruppe des lin.-Naphtophenazins waren, abgesehen des fälschlich von Leicester[4]) als lin.-Naphtophenazinchinon bezeichneten Produktes, noch nicht bekannt.

James Leicester erhielt durch Reduktion von o-Nitroanilidonaphtochinon ein aus Alkohol in grünen Blättchen kristallisierendes Produkt, dessen Lösung Fluorescenz zeigte, und das er für lin.-Naphtophenazinchinon hielt.

In gleicher Weise sollte auch das o-Nitrotoluidonaphtochinon durch Reduktion in Methylnaphtophenazinchinon übergehen.

Das von mir auf zwei anderen Wegen dargestellte lin.-Naphtophenazinchinon zeigt keine der von Leicester angegebenen Eigenschaften. Es ist vollkommen unlöslich in Alkohol, und eine Fluorescenz der Lösung ist nicht zu bemerken. Dasselbe gilt für das Methylderivat. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß bei den von Leicester durchgeführten Versuchen eine andere Reaktion stattgefunden hat, und lin.-Naphtophenazinchinone hierbei nicht entstanden sind.

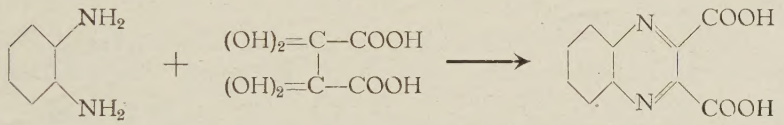
---

[3]) A. 319, 261;
[4]) B. 23, 2797.

Um nun zu den gesuchten lin.-Naphtophenazinchinonen zu gelangen, ergaben sich zwei Arten der Darstellungsmöglichkeit. Einmal mußte es möglich sein, über eine o-Benzoylchinoxalincarbonsäure ein Chinon zu erhalten, zweitens erschien mir der Vergleich der lin.-Naphtophenazine mit den analogen Anthracenverbindungen naheliegend, die ja bekanntlich durch Oxydation in Chinone übergehen. In der Tat habe ich gefunden, daß das lin.-Naphtophenazinchinon sowohl über die o-Benzoylchinoxalincarbonsäure darstellbar ist, wie auch die Oxydation der nach Hinsberg dargestellten oben erwähnten lin.-Naphtophenazine glatt zu den entsprechenden Chinonen führt.

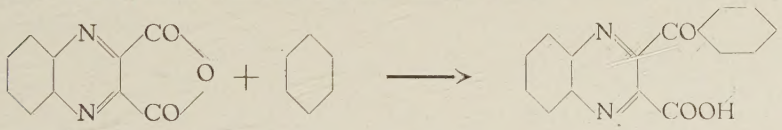
Fast alle Bildungsweisen der Chinoxaline beruhen bekanntlich auf Umsetzungen von o-Diaminen der Benzolreihe mit o-Diketonen, α-Ketocarbonsäuren usw. In analoger Weise entstehen Azine durch Einwirkung von o-Chinonen auf o-Diamine.

Carbonsäuren der Chinoxalinreihe erhält man durch passende Veränderung der einen Komponente im oben erwähnten Kondensationsvorgang. So entsteht bekanntlich aus o-Phenylendiamin und Dioxyweinsäure die Chinoxalin-2-3-dicarbonsäure,[5]) die zunächst das Ausgangsmaterial meiner Untersuchungen war.



Die 2-3-Chinoxalindicarbonsäure geht beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid leicht in ihr Anhydrid über vom Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt 282° (Literatur[6]) 250°—260°).

In der Absicht, das lineare-Naphtophenazinchinon aus 2-3-Chinoxalindicarbonsäureanhydrid darzustellen, habe ich dasselbe zunächst in die o-Benzoylchinoxalincarbonsäure übergeführt.



Zu diesem Zweck benutzte ich die Methode von Friedel-Crafts zur Darstellung von o-Benzoylbenzoesäure, und habe sie so abgeändert, wie die Eigenschaften des 2-3-Chinoxalindicarbonsäure-

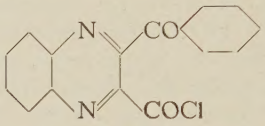
---

5) Hinsberg und König, B. 27, 2185; Chattaway und Humphrey, C. 1929 1, 3107.

6) Philips, B. 28, 1656; Chattaway und Humphrey, J. chem. Soc. 1929, 645.

anhydrids es verlangten. Die Darstellung bot zunächst einige Schwierigkeiten, da die o-Benzoylchinoxalincarbonsäure in der Wärme sehr unbeständig ist. Durch zahlreiche Versuche konnte ich jedoch die für die Kondensation geeigneten Bedingungen feststellen, wobei die Ausbeute der Säure bis zu 60 % d. Th. gesteigert werden konnte. Zur Charakterisierung dieser Verbindung dienen Methyl- und Äthylester.

Phosphorpentachlorid und Thionylchlorid führen die o-Benzoylchinoxalincarbonsäure leicht in das Säurechlorid über:



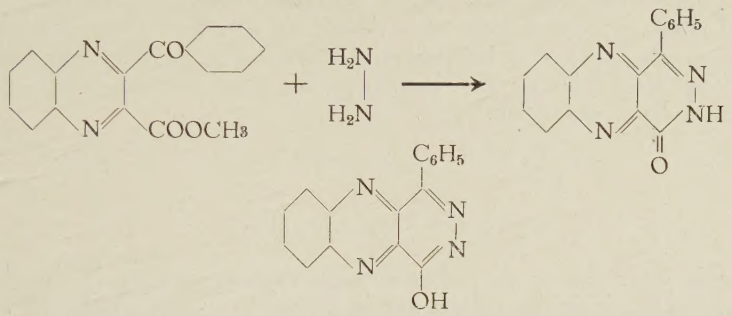
Ein Ringschluß des Säurechlorids zum lin.-Naphtophenazinchinon konnte nicht erzielt werden. Läßt man z. B. Aluminiumchlorid auf das Säurechlorid einwirken, so erhält man ein chlorhaltiges, sauerstofffreies Produkt, dessen Analyse auf die Summenformel $C_{15}H_9N_2Cl$ führt. Es unterscheidet sich also um CO_2 gegenüber dem ursprünglichen Säurechlorid, wurde aber wegen seiner geringen Bedeutung nicht näher untersucht.

Die bei ihrer Darstellung schon erwähnte Unbeständigkeit der o-Benzoylchinoxalincarbonsäure wird durch die leichte Abspaltbarkeit der Carboxylgruppe bedingt. Es ist hier dieselbe Erscheinung wie bei den Pyridin- und Pyrazolcarbonsäuren, bei welchen die Nachbarstellung eines Stickstoffatoms die Abspaltung begünstigt. Außerdem macht sich bei der o-Benzoylchinoxalincarbonsäure noch der Einfluß der in ortho-Stellung befindlichen CO-Gruppe geltend. Schon beim Kochen der Säure mit Xylol entweicht Kohlensäure, wobei neben einer ganz geringen Menge eines roten Nebenproduktes das 2-Benzoylchinoxalin erhalten wird:

Bei längerem Erhitzen der Säure unterhalb des Schmelzpunktes findet eine allmähliche CO_2-Abspaltung statt, wobei jedoch das oben erwähnte rote Nebenprodukt in etwas größerer Menge entsteht, und leicht isoliert werden kann. Die Entstehung des roten Körpers ist nicht leicht zu erklären; auch sind analoge Beispiele in der Literatur nicht bekannt. Die durch die Analyse festgestellte Summenformel: $C_{30}H_{18}N_4O$ kann man so erklären, daß zwei Moleküle o-Benzoyl-

chinoxalincarbonsäure unter Abspaltung von 2 Mol. CO_2 und 1 Mol. H_2O zusammentreten. Die Struktur des Körpers wurde nicht bestimmt.

Eine charakteristische Reaktion des o-Benzoylchinoxalincarbonsäureesters besteht in der Kondensation mit Hydrazinhydrat. Es entsteht hierbei das 1-Phenyl-5-6-chinoxalino-pyridazon, das man einfacher als Phenylchinoxalazon bezeichnen kann, und für dessen Konstitution man zwei tautomere Formeln in Betracht ziehen kann:

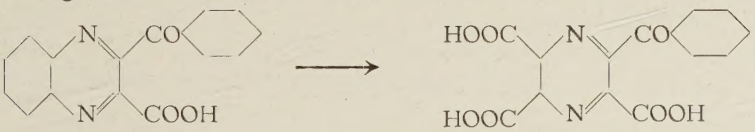


Diese Reaktion ist analog der Darstellung von Phenylphtalazon aus o-Benzoylbenzoesäure oder ihren Estern und Hydrazinhydrat.[7])

Erwärmt man das Phenylchinoxalazon mit Ätzkali oder Ätznatron in Alkchol, so entsteht ein hellrotes Kalium- bzw. Natriumsalz.

Die Reduktion des Phenylchinoxalazons führt wie beim Phenazin[8]) zu einer Dihydroverbindung, welche mit Essigsäureanhydrid die entsprechende Diacetylverbindung liefert. Die Konstitution dieser Verbindungen wurde nicht bestimmt.

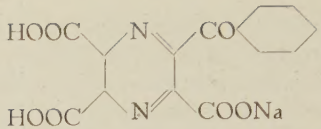
Zur Gewinnung weiterer Kenntnisse über das Verhalten der o-Benzoylchinoxalincarbonsäure habe ich dieselbe zur Benzoylpyrazintricarbonsäure abgebaut. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht sie wie alle Chinoxalin-Körper in die entsprechende Pyrazinverbindung über:



Man erhält hierbei jedoch nicht die freie Säure, sondern beim Ansäuern der alkalischen Lösung fällt das Mononatrium- bzw. Kaliumsalz der Benzoylpyrazintricarbonsäure aus:

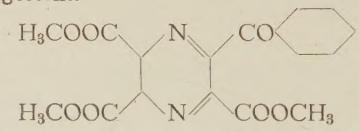
---

[7]) v. Rothenburg, J. pr. (2) 51, 151.
[8]) Claus, A. 168, 8.



Die freie Tricarbonsäure konnte aus dem Natriumsalz durch Behandeln mit Mineralsäuren nicht rein dargestellt werden, da sie stets mit Salz verunreinigt war. Auch über den Trimethylester kann sie nicht erhalten werden, denn die Verseifung desselben liefert zunächst einen sauren Ester, und bei stärkerer Einwirkung tritt Zersetzung ein.

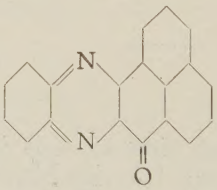
Zur Identifizierung der Benzoylpyrazintricarbonsäure wurde der Trimethylester dargestellt.



Die Überführung der o-Benzoylchinoxalincarbonsäure in das lin.-Naphtophenazinchinon gelingt nur in Oleum mit einer Ausbeute von 15 % d. Th.:

Alle Ringschlußversuche mit anderen Kondensationsmitteln blieben erfolglos, da die leichte Abspaltbarkeit der Carboxylgruppe eine Kondensation nicht zuläßt. Auch der Weg über das Säurechlorid führt, wie schon erwähnt, nicht zum Ziel.

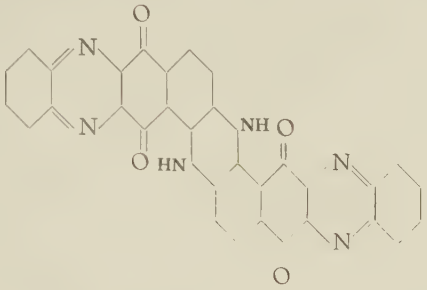
In der Absicht, aus dem lin.-Naphtophenazinchinon einen Farbstoff darzustellen, versuchte ich zunächst die Synthese des Benzanthronanalogons:



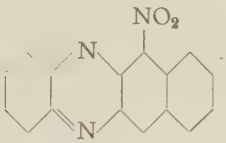
Es gelang aber nicht, dieses für den Farbstoff wichtige Zwischenprodukt zu erhalten, da sowohl die Synthese mit Glycerin-Schwefelsäure, wie auch der Weg über das Anthronanalogon versagt. Die

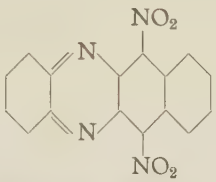
Reduktion des Chinons mit Zink und Salzsäure führt zu einem dunklen chinhydronartigen Produkt, das nicht näher untersucht wurde, während bei der katalytischen Hydrierung lin.-Naphtophenazin und lin.-Dihydronaphtophenazin entsteht.

In gleicher Weise konnte auch ein Nitronaphtophenazinchinon, das über das entsprechende Amin zu folgendem Indanthrenfarbstoff führen sollte, nicht dargestellt werden:

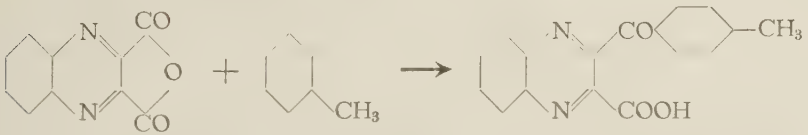


Nitrierungsversuche des Chinons blieben ergebnislos, während das Azin ein Mono- und Dinitroprodukt liefert, die aber bei der Oxydation in lin.-Naphtophenazinchinon übergehen. Hierbei werden also die Nitrogruppen wegoxydiert, was ein Beweis für die Konstitution der beiden Nitroprodukte ist:



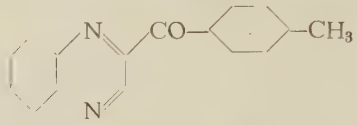


Die im vorhergehenden geschilderten Reaktionen lassen sich ohne weiteres auch auf Homologe der o-Benzoylchinoxalincarbonsäure übertragen. Als Beispiel sei hier die o-Toluylchinoxalincarbonsäure angeführt. Die Darstellung dieser Verbindung schließt sich im allgemeinen an die der o-Benzoylverbindung an:

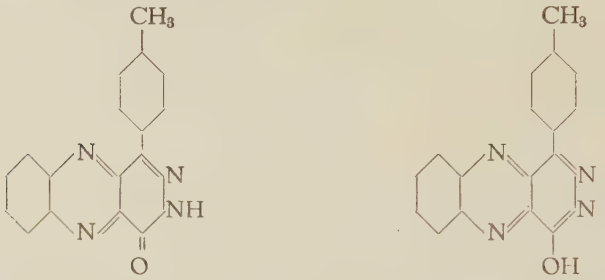


Ein Ringschluß der o-Toluylchinoxalincarbonsäure zum Chinon konnte jedoch nicht erzielt werden. Beim Erhitzen der Säure tritt in

analoger Weise Abspaltung von Kohlensäure ein, wobei sie unter Bildung eines roten Nebenproduktes in Toluylchinoxalin übergeht.



o-Toluylchinoxalincarbonsäureester läßt sich ebenfalls mit Hydrazinhydrat kondensieren unter Bildung von 1-Toluyl-5-6-chinoxalinopyridazon (Toluylchinoxalazon):



Die Anwendung der Friedel-Crafts'schen Methode zur Darstellung weiterer Chinone der lin.-Naphtophenazinreihe ist jedoch, wie sich gezeigt hat, mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Der von mir anfangs schon erwähnte Vergleich der linearen Naphtophenazine mit den analogen Anthracenverbindungen hat mich daher veranlaßt, ein Verfahren zu suchen, das erlaubte, durch Oxydation der Azine zu Chinonen dieser Reihe zu gelangen. Eine wertvolle Stütze für meine Annahme war die Tatsache, daß das lin.-Naphtophenazinchinon, wie schon erwähnt, durch katalytische Reduktion in das Azin bzw. Dihydroazin übergeht.

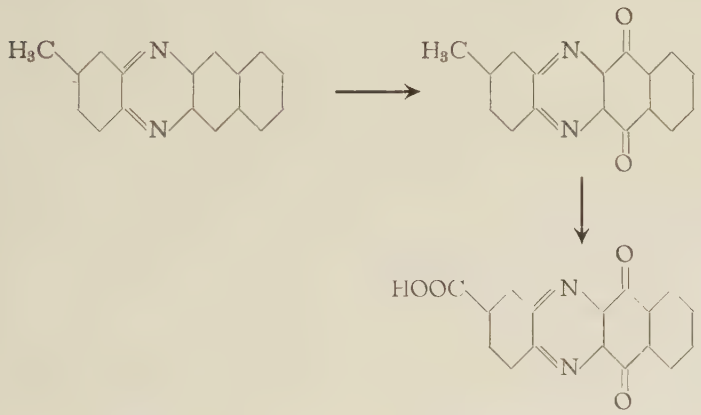
Das zu diesen Versuchen verwandte lin.-Naphtophenazin wurde nach der von Hinsberg angegebenen Methode[9]) dargestellt. In Übereinstimmung mit den theoretischen Betrachtungen habe ich gefunden, daß bei der Oxydation mit Chromsäure in guter Ausbeute das lin.-Naphtophenazinchinon entsteht.

[9]) A. 319, 261.

Diese Darstellungsmethode habe ich insofern noch vereinfacht, daß ich vom lin.-Dihydronaphtophenazin ausgegangen bin und es direkt zum Chinon oxydiert habe, wobei also die Isolierung des zunächst entstehenden Azines wegfällt.

Um den Geltungsbereich dieser Reaktion zu prüfen, habe ich analoge Oxydationsversuche bei Derivaten des lin.-Naphtophenazins durchgeführt. Es wurde dabei gefunden, daß alle durch Oxydation in die entsprechenden Chinone übergehen. Aus der Versuchsreihe hat sich ferner ergeben, daß diese Chinonbildung stets auftritt, wenn ein linear an den Stickstoffkern angegliederter Naphtalinkern vorhanden ist.

o-Diamidotoluol bildet mit 2-3-Dioxynaphtalin das 2-Methyl-lin. dihydronaphtophenazin, das durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäure in 2-Methyl-lin.-Naphtophenazinchinon übergeht. Es ist dasselbe Produkt, das auch Leicester, wie früher schon bemerkt, durch Reduktion von o-Nitrotoluidonaphtochinon dargestellt haben wollte, was aber nicht zutrifft. Bei stärkerer Oxydation wird gleichzeitig die Methylgruppe oxydiert, wobei die lin.-Naphtophenazinchinon-2-carbonsäure entsteht.

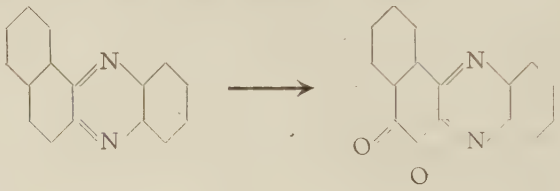


Das gleiche Verhalten gegenüber Chromsäure zeigen auch lin.-Naphtophenazine, denen ein oder mehrere Kerne angegliedert sind.

β-Naphtochinon kondensiert sich bekanntlich mit 2-3-Diaminonaphtalin zum lin.-ang.-Naphtazin.[10]) Durch Oxydation erhält man daraus das 1-2-Benzo-lin.-Naphtophenazinchinon:

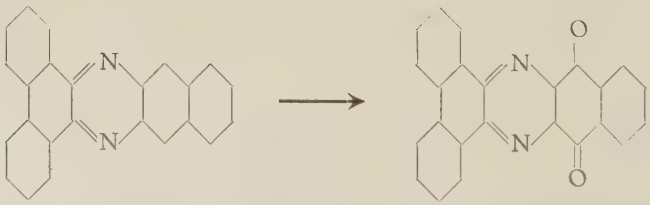
[10]) Fischer und Albert, B. 29, 2087.

Das lin.-ang.-Naphtazin verhält sich demnach ganz anders wie das aus o-Phenylendiamin und β-Naphtochinon darstellbare angulare-Naphtophenazin, das bekanntlich durch gleiche Oxydation ein ortho-Chinon, das 1-2-Benzophenazinchinon-3-4 liefert: [11])



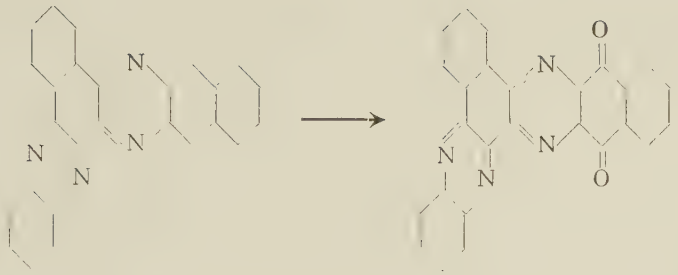
Während hier der angular an den Pyrazinkern angegliederte Naphtalinkern zur o-Chinonbildung befähigt ist, scheint es bei obigem lin.-ang.-Naphtazin nicht der Fall zu sein, denn es konnte neben dem p-Chinon kein analoges o-Chinon erhalten werden.

Das Phenanthro-lin.-Naphtophenazin, das ich aus Phenanthrenchinon und 2-3-Diaminonaphtalin dargestellt habe, geht durch Oxydation mit Chromsäure in 1-2, 3-4-Dibenzo-lin.-Naphtophenazinchinon über:

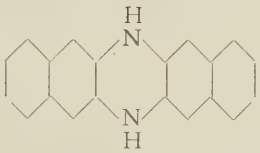


In analoger Weise vereinigt sich das ang.-Naphtophenazinchinon (3-4) mit 2-3-Diaminonaphtalin zum 1-2-Benzo-3-4-chinoxalino-lin.-Naphtophenazin und liefert durch Oxydation ebenfalls das entsprechende Chinon:

[11]) Fischer, B. 36, 3624.

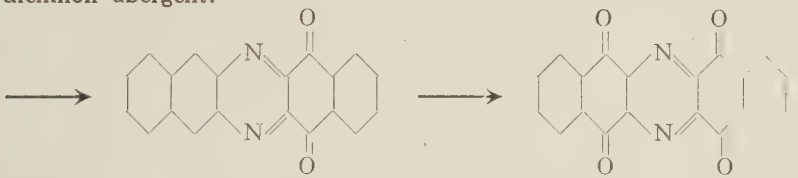


Eine gewisse Sonderstellung nimmt hier das, nach Hinsberg[12]) aus 2-3-Dioxynaphtalin und 2-3-Diaminonaphtalin dargestellte, lin.-Dihydronaphtazin ein:



Die Überführung der Dihydroverbindung in das Azin ist, wie schon erwähnt, nach Hinsberg nicht möglich, da die chinoide Anordnung der Doppelbindungen in den linear anellierten Pyrazin-Systemen eine, mit der Zahl der Ringe wachsende Spannung hervorruft, welche eine Azinbildung schon bei fünf Ringen nicht mehr zuläßt.

Von besonderem Interesse ist es daher, daß Chinone dieses Azins leicht darstellbar und beständig sind. Da hier zwei Naphtalinkerne linear an den Pyrazinkern angegliedert sind, muß, den bisherigen Ergebnissen entsprechend, zweimal die Chinonbildung auftreten. Tatsächlich wird diese Vermutung durch das Experiment bestätigt, denn die Oxydation des lin.-Dihydronaphtazins führt zunächst zum lin.-Naphtazinchinon, das bei weiterer Oxydation in das lin.-Naphtazindichinon übergeht:



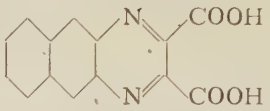
Die bei den vorhergehenden Versuchen gewonnenen Resultate haben mich veranlaßt, nach einem Azin zu suchen, das nur den Naphtalinkern neben dem Pyrazinkern in linearer ortho-Kondensation ent-

[12]) A. 319, 266.

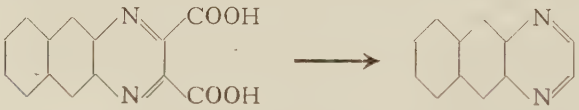
hält. Ich kam so zu dem bisher noch nicht bekannten 6-7-Benzochinoxalin, das ich auf zwei verschiedenen Wegen darstellte.

Als Ausgangsprodukt für diese Untersuchungen benutzte ich, wie auch schon in vorhergehenden Versuchen, das 2-3-Diaminonaphtalin, das ich nach der von Friedländer angegebenen Methode [13]) darstellte. Ich erhielt jedoch hierbei ein sehr reines Produkt, dessen Daten sich von den Literaturangaben [14]) wesentlich unterscheiden.

Kondensiert man 2-3-Diaminonaphtalin mit Dioxyweinsäure, so erhält man bekanntlich die Naphtopyrazindicarbonsäure, [15]) die ich

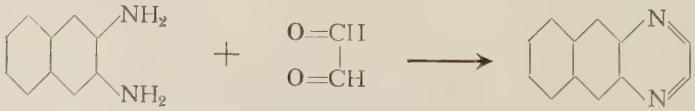


durch das Anhydrid und den Methylester charakterisiert habe. Erhitzt man die Naphtopyrazindicarbonsäure in Nitrobenzol, so entsteht unter CO_2 Abspaltung das 6-7-Benzochinoxalin:



Daneben entsteht in schlechter Ausbeute ein Produkt, dessen Analyse die Summenformel $C_{12}H_8N_2O$ erkennen läßt, was für ein Oxybenzochinoxalin stimmen würde, das aber der geringen Menge wegen nicht näher untersucht wurde.

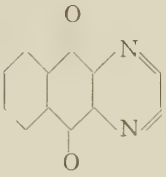
Eine andere, einfachere Darstellungsmethode des 6-7-Benzochinoxalins beruht in der Kondensation von 2-3-Diaminonaphtalin mit Glyoxal, wobei der Chinoxalin-Körper in 60 Prozent Ausbeute d. Th. erhalten wurde:



[13]) B. 27, 764.
[14]) Friedländer, B. 27, 764; Sachs, B. 39, 3022.
[15]) s. 13).

Das 6-7-Benzochinoxalin bildet mit Mineralsäuren leicht isolierbare, rotgefärbte Salze. Durch Einwirkung von Salpetersäure entsteht bei niederer Temperatur das Salz, während sich in der Wärme ein Dinitroprodukt bildet.

Die von mir aus diesem Azin erhoffte Darstellung des 6-7-Benzochinoxalinchinons,



das als Anthrachinonanalogon von besonderem Interesse erschien, ist jedoch nicht gelungen. Die Oxydation des 6-7-Benzochinoxalins liefert in schlechter Ausbeute ein in org. Lösemitteln unlösliches Produkt, das der Analyse nach ein Dioxybenzochinoxalinchinon sein könnte, aber nicht näher untersucht wurde.

Beschreibung der Versuche

2-3-Chinoxalindicarbonsäure.

Nach Chattaway und Humphrey[16]) werden 500 g Dioxyweinsaures Natrium bei 70°—80° in eine Lösung von 400 g o-Phenylendiamin in 2000 ccm Wasser nach Lösung eingetragen. Ein Zusatz von 15 ccm Pyridin hat sich als günstig für den Verlauf der Reaktion erwiesen. Nach 2 Stunden wird die heiße Lösung filtriert und unter Rühren in 2000 ccm conc. Salzsäure gegeben, wobei sich die 2-3-Chinoxalindicarbonsäure in feinen Kristallen abscheidet. Der Niederschlag wird noch warm abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und aus viel Wasser umkristallisiert. Ausbeute 220 g (45 Prozent d. Th.) F. P.: 190° (Zers.)

2-3-Chinoxalindicarbonsäureanhydrid.

200 g Chinoxalindicarbonsäure werden mit der 10—12 fachen Menge Essigsäureanhydrid 1 Stunde unter Rückfluß gekocht, wobei die Säure in Lösung geht. Beim Erkalten der Lösung kristallisiert das 2-3-Chinoxalindicarbonsäureanhydrid in schwach gelben Blättchen vom Zers. P. 282° aus. (Bei 255° tritt Dunkelfärbung ein). Ausbeute: 135 g (86 Prozent d. Th.)

Analyse: *) $C_{10}H_4N_2O_3$ ber. C 60,00 % H 2,00 % N 14,00 %
gef. C 60,18 % H 2,03 % N 14,06 %

o-Benzoylchinoxalincarbonsäure.

1 Teil gepulvert und gesiebtes Chinoxalindicarbonsäureanhydrid wird in 8 Teilen Benzol suspendiert und 3 Teile Aluminiumchlorid in Portionen unter Rühren bei Raumtemperatur zugegeben. Es macht sich nur eine schwache Reaktion bemerkbar. Man läßt 3 Stunden rühren bei dieser Temperatur, erwärmt dann auf dem Wasserbad 3 Std. auf 35° und läßt über Nacht stehen. Geht man mit der Temperatur über 40°, so entsteht eine dunkle Schmiere, die sich nicht mehr aufarbeiten läßt. Die braun gefärbte, pulvrige Reaktionsmasse wird ab-

[16]) Chem. Soc. 1929, 1, 5647.
*) Sämtliche Analysen wurden im Analytischen Institut der I. G. Farbenindustrie Höchst angefertigt.

gesaugt, und der Rückstand auf Eis gegeben, wobei sich die gebildete Säure in grauen Flocken ausscheidet. Die Reinigung ist etwas schwierig, da die Carboxylgruppe leicht abgespalten wird. Das Rohprodukt wird deshalb alkalisch aufgearbeitet. Man löst es zu diesem Zweck in Soda, und destilliert mit Wasserdampf das noch anhaftende Benzol ab. Aus der abgekühlten Lösung fällt beim Ansäuern mit verd. Salzsäure die o-Benzoylchinoxalincarbonsäure zunächst schmierig aus, wird aber nach einiger Zeit fest. Durch Umkristallisieren aus Xylol erhält man die Säure wasserfrei in farblosen Prismen. Nicht umgesetzte Chinoxalindicarbonsäure bleibt beim Filtrieren zurück. Bei längerem Kochen mit Xylol spaltet sich jedoch CO_2 ab. Man trägt daher am besten das bei 50° getrocknete Rohprodukt in die 8fache Menge zum Sieden erhitztes Xylol ein, läßt einige Minuten rühren und filtriert. Diese Operation wird mehrmals wiederholt. Beim Erkalten der Lösung kristallisiert die reine Säure aus.

Nach dieser Methode wurden aus 200 g Anhydrid 166 g der o-Benzoylchinoxalincarbonsäure erhalten. (60 Prozent d. Th.) Farblose Prismen vom F. P.: 156°—157° (Zers.)

Analyse: $C_{16}H_{10}N_2O_3$ ber. C 69,07 % H 3,60 % N 10,07 %
gef. C 69,20 % H 3,78 % N 10,28 %

o-Benzoylchinoxalincarbonsäuremethylester: Nach den üblichen Methoden darstellbar. Farblose, glänzende Prismen aus Methylalkohol vom F. P.: 150° (sintert ab 146°)

Analyse: $C_{17}H_{12}N_2O_3$ ber. C 69,86% H 4,10% N 9,59%
gef. C 69,87% H 4,06% N 9,79%

o-Benzoylchinoxalincarbonsäureäthylester: Farblose, glänzende Nadeln aus Alkohol vom F. P.: 124°.

Analyse: $C_{18}H_{14}N_2O_3$ ber. N 9,31%
gef. N 9,15%

o-Benzoylchinoxalincarbonsäurechlorid.

In eine Suspension von 10 g o-Benzoylchinoxalincarbonsäure in 25 g Phosphoroxychlorid werden 9 g Phosphorpentachlorid allmählich unter Rühren eingetragen, wobei die Säure unter Wärmeentwicklung in Lösung geht. Nach kurzer Zeit kristallisiert das Säurechlorid in farblosen Blättchen aus, das, aus Benzol umkristallisiert, bei 182° schmilzt. Ausbeute: 10 g (94 Prozent d. Th.)

Analyse: $C_{16}H_9N_2O_2Cl$ ber. Cl 11,94%
gef. Cl 11,80%

Verhalten des Säurechlorids.

Trägt man in eine Suspension von 1 Teil o-Benzoylchinoxalincarbonsäurechlorid in 8 Teilen Tetrachloräthan 3 Teile Aluminiumchlorid bei Raumtemperatur ein, so findet unter Wärmeentwicklung eine Reaktion statt. Nach 2—3stündigem Erwärmen auf 60° wird abgesaugt, und der Rückstand mit Eis zersetzt. Man erhält ein gelbes Pulver, das aus Nitrobenzol in gelben Nadeln kristallisiert und bei 174° schmilzt. Das Produkt wurde nicht weiter untersucht. Ein beabsichtigter Ringschluß zum Chinon ist nicht erfolgt.

Analyse: $C_{15}H_9N_2Cl$

ber. C 71,31 % H 3,56 % N 11,1 % Cl 14,0 %
gef. C 71,40 % H 3,76 % N 11,5 % Cl 14,3 %

2-Benzoylchinoxalin.

30 g o-Benzoylchinoxalincarbonsäure werden durch 2-stündiges Kochen mit 200 ccm Xylol decarboxyliert. Das Xylol wird anschließend mit Wasserdampf abgetrieben, wobei das Benzoylchinoxalin als Öl zurückbleibt, das in der Kälte erstarrt, und durch geringe Mengen eines Nebenproduktes rötlich gefärbt ist. Die Vakuumdestillation (Kp. 12 = 224°) liefert das Benzoylchinoxalin rein, das aus Alkohol in schwach gelben Prismen von F. P.: 79° kristallisiert und in fast allen org. Lösemitteln leicht löslich ist.

Analyse: $C_{15}H_{10}N_2O$ ber. C 76,90% H 4,27% N 11,96%
gef. C 76,70% H 4,35% N 11,96%

2-Benzoylchinoxalinhydrazon: Gelbe Nadeln aus Eisessig vom F. P.: 253°.

Analyse: $C_{15}H_{12}N_4$ ber. N 22,58%
gef. N 22,65%

2-Benzoylchinoxalinphenylhydrazon: Orangefarbene Nadeln aus Eisessig vom F. P.: 233°.

Analyse: $C_{21}H_{16}N_4$ ber. N 17,28%
gef. N 17,59%

2-Benzoylchinoxalinoxim: Farblose Nadeln aus Alkohol oder Eisessig vom F. P.: 215°.

Analyse: $C_{15}H_{11}N_3O$ ber. N 16,86%
gef. N 16,95%

Verhalten der o-Benzoylchinoxalincarbonsäure beim Erhitzen.

30 g o-Benzoylchinoxalincarbonsäure werden 24 Stunden im Trockenschrank auf 115° erhitzt. Die Säure geht dabei unter Zersetzung in eine zähe, rote Schmiere über. Behandelt man diese mit Äther oder besser mit heißem Alkohol, so geht der in der Hauptmenge entstehende schmierige Anteil, der als 2-Benzoylchinoxalin identifiziert wurde, in Lösung, und ein rotes Pulver als Nebenprodukt bleibt zurück. Durch Umkristallisieren aus Eisessig erhält man rote Nadeln vom F. P.: 269°. (Dunkelfärbung ab 254°). Ausbeute: 3,8 g Rohprodukt. Dasselbe rote Produkt entsteht auch, wie schon erwähnt, in ganz geringer Menge beim Erhitzen der Säure in Xylol. Die Analyse ergibt die Summenformel: $C_{30}H_{18}N_4O$. In Mineralsäuren ist die rote Substanz mit grüner Farbe löslich.

Analyse: $C_{30}H_{18}N_4O$ ber. C 80,00% H 4,00% N 12,44%
gef. C 80,03 % H 4,03 % N 12,20 %

1-Phenyl-5-6-chinoxalinopyridazon.

Zu einer siedend heißen Lösung von 10 g o-Benzoylchinoxalincarbonsäuremethylester in 200 ccm Methylalkohol werden 2 g Hydrazinhydrat zugegeben. Das Pyridazonderivat fällt sofort als kristallines Produkt aus. Aus Nitrobenzol werden gelbe Nadeln erhalten vom F. P.: 359°, die unzersetzt sublimieren. Ausbeute: 8,1 g (86 Proz. d. Th.). Mit Ätzkali bildet das Pyridazonderivat in Alkohol ein hellrotes Kaliumsalz, das in Wasser leicht hydrolysiert.

Analyse: $C_{16}H_{10}N_4O$ ber. C 70,07% H 3,64% N 20,44%
gef. C 69,83% H 3,55% N 20,55%

Dihydrophenylchinoxalinopyridazon: Eine Suspension von 3 g Phenylchinoxalazon in 100 ccm Eisessig wird unter Rühren mit einer Lösung von 10 g Zinnchlorür in 20 ccm conc. Salzsäure versetzt, und 10 Minuten auf 80° erwärmt. Die Substanz geht zunächst in Lösung, die sich dabei violett färbt, und nach kurzer Zeit kristallisiert das salzsaure Salz einer Dihydroverbindung in braunschwarzen Nadeln aus. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Wasser erwärmt, wobei die freie Dihydroverbindung als dunkelrotes Pulver erhalten wird. Es läßt sich schwer reinigen, da es schon durch den Sauerstoff der Luft unter Bildung des zugehörigen Azines oxydiert wird. Ausbeute: 2,25 g (75 Prozent d. Th.) F. P.: 301°.

Analyse: $C_{16}H_{12}N_4O$ ber. C 69,56% H 4,34% N 20,28%
gef. C 69,15% H 3,83% N 20,20%

Diacetylphenylchinoxalinopyridazon: Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf obige Dihydroverbindung entsteht in 60 Prozent Ausbeute d. Th. ein Diacetylderivat von der Zusammensetzung $C_{16}H_{10}N_4O(CH_3CO)_2$. Gelbe Nadeln aus Essigsäureanhydrid vom F. P.: 260°. (Zers.: Sintern ab 255°).

Analyse: $C_{20}H_{16}N_4O_3$ ber. C 66,66% H 4,44% N 15,55%
gef. C 66,27 % H 4,54 % N 15,90 %

Abbau der o-Benzoylchinoxalincarbonsäure.

50 g o-Benzoylchinoxalincarbonsäure werden in 3,5 Liter 1prozentiger Natronlauge gelöst und mit 180 g Kaliumpermanganat in 2000 ccm Wasser heiß nach Entfärbung versetzt. Das Filtrat vom Braunstein wird auf 750 ccm eingedampft und mit Salzsäure angesäuert, wobei man einen farblosen Niederschlag erhält, der aus Wasser in Nadeln mit 1 Mol Wasser kristallisiert, und das Mononatriumsalz der 2-Benzoylpyrazintricarbonsäure (3-5-6) darstellt.
F. P.: 203°—204° (Zers.)

Analyse: $C_{14}H_7N_2O_7NaH_2O$ ber. C 47,19 % H 2,52 % N 7,86 %
gef. C 47,04% H 2,14% N 8,02%

Monokaliumsalz der 2-Benzoylpyrazintricarbonsäure(3-5-6): Farblose, glänzende Nadeln aus Wasser vom F. P.: 210°—211° (Zers.)

Analyse: $C_{14}H_7N_2O_7KH_2O$ ber.C 45,04% H 2,41% N 7,50%
gef. C 44,88% H 2,26% N 7,79%

Benzoylpyrazintricarbonsäuretrimethylester.

In eine Suspension von 1 Teil Mononatriumsalz der Benzoylpyrazintricarbonsäure in 12 Teilen Methylalkohol wird unter Erwärmen Salzsäuregas eingeleitet. Die Substanz geht in Lösung, wobei sich die einem Mol entsprechende Menge Chlornatrium abscheidet. Aus der filtrierten Lösung kristallisiert beim Erkalten der Trimethylester in glänzenden, farblosen Nadeln aus. F. P.: 133°.

Anlayse: $C_{17}H_{14}N_2O_7$ ber. C 56,98 % H 3,91 % N 7,82 %
gef. C 56,61% H 3,80% N 7,81%

lin.-Naphtophenazinchinon. (1. Meth.)

12 g o-Benzoylchinoxalincarbonsäure werden bei 95° in die 10-fache Menge 20prozentiges Oleum unter Rühren eingetragen. Nach einigen Minuten gibt man die heiße Lösung auf Eis, wobei das lin.-

Naphtophenazinchinon als graues Pulver ausfällt. Durch Umkristallisieren aus Eisessig erhält man große, gelbe Nadeln vom F. P.: 326°. Ausbeute: 1,5 g (15 Prozent d. Th.) Lösungsfarbe in conc. Schwefelsäure: gelb; Küpe: gelb.

Analyse: $C_{16}H_8N_2O_2$ ber. C 73,85% H 3,08% N 10,77%
gef. C 73,75% H 3,24% N 10,71%

o-Toluylchinoxalincarbonsäure.

1 Teil Chinoxalindicarbonsäureanhydrid wird in 8 Teilen Toluol suspendiert und 3 Teile Aluminiumchlorid bei 10° unter Rühren eingetragen. Nach 3 Stunden wird auf 20 erwärmt, 3 Stunden bei dieser Temperatur gehalten und über Nacht stehen lassen. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei der o-Benzoylverbindung. Das aus der alkalischen Lösung beim Ansäuern zunächst schmierig ausfallende und nach einiger Zeit fest werdende Produkt wird bei 60° getrocknet und aus Toluol umkristallisiert. So wurden aus 50 g Chinoxalindicarbonsäureanhydrid 36 g o-Toluylchinoxalincarbonsäure erhalten. (50 Prozent d. Th.). Farblose Nadeln aus Toluol vom F. P.: 160°—161°. (Zers.)

Analyse: $C_{17}H_{12}N_2O_3$ ber. C 69,86% H 4,10% N 9,59%
gef. C 70,04% H 4,00% N 9,71%

o-Toluylchinoxalincarbonsäuremethylester: Farblose Prismen aus Methylalkohol vom F. P.: 150° (Sintern ab 147°).

Analyse: $C_{17}H_{12}N_2O_3$ ber. N 9,15%
gef. N 9,31%

o-Toluylchinoxalincarbonsäureäthylester: Farblose, glänzende Nadeln aus Alkohol vom F. P.: 126°.

Analyse: $C_{19}H_{16}N_2O_3$ ber. N 8,75%
gef. N 8,91%

1-Toluyl-5-6-chinoxalinopyridazon.

Entsteht durch Einwirken von 1 Mol Hydrazinhydrat auf 1 Mol o-Toluylchinoxalincarbonsäureester in Alkohol in 85 Prozent Ausbeute d. Th. Gelbe Nadeln aus Nitrobenzol vom F. P.: 343°. Bildet mit Ätzkali in Alkohol ein leicht hydrolysierbares, dunkelrot gefärbtes Kaliumsalz.

Analyse: $C_{17}H_{12}N_4O$ ber. N 19,44%
gef. N 19,53%

Verhalten der o-Toluylchinoxalincarbonsäure beim Erhitzen.

10 g o-Toluylchinoxalincarbonsäure werden 24 Stunden im Trockenschrank auf 130° erhitzt und liefern dabei, analog der o-Benzoylchinoxalincarbonsäure, Toluylchinoxalin und ein rot gefärbtes Nebenprodukt. Die entstandene Schmiere wird mit heißem Alkohol behandelt, wobei das Toluylchinoxalin in Lösung geht und der rote Körper zurückbleibt, der aus Eisessig in roten Nadeln kristallisiert und in Mineralsäuren ebenfalls mit grüner Farbe löslich ist. Ausbeute: 1,5 g. F. P.: 292°.

Durch Eindampfen der alkoholischen Lösung wird das 2-Toluylchinoxalin gewonnen, das aus wenig Alkohol in farblosen Nadeln vom F. P.: 105° kristallisiert. Ausbeute 4,3 g (50 Prozent d. Th.).

Analyse: $C_{16}H_{12}N_2O$ ber. N 11,33%
gef. N 11,57%

2-Toluylchinoxalinphenylhydrazon: Orangefarbene Nadeln aus Eisessig vom F. P.: 206°.

Analyse: $C_{22}H_{18}N_4$ ber. N 16,56%
gef. N 16,65%

lin.-Naphtophenazinchinon. (2. Meth.)

40 g lin.-Dihydronaphtophenazin (dargestellt nach Hinsberg[17]) werden in einer Mischung von 300 ccm Eisessig und 75 ccm Essigsäureanhydrid suspendiert, auf dem Wasserbad erwärmt, und eine Lösung von 160 g Chromsäure in 800 ccm Eisessig in Portionen zugegeben. Die Lösung färbt sich zunächst rot (Bildung des Azins), wird aber nach weiterer Zugabe von Chromsäure gelbgrün. Gegen Ende der Reaktion kristallisiert das lin.-Naphtophenazinchinon aus der Lösung aus. Goldgelbe Nadeln aus Eisessig vom F. P.: 326°. Ausbeute: 35 g (80 Prozent d. Th.). Das Produkt ist mit dem aus o-Benzoylchinoxalincarbonsäure durch Ringschluß dargestellten Chinon identisch.

Analyse: $C_{16}H_8N_2O_2$ ber. C 73,85% H 3,08% N 10,71%
gef. C 73,89% H 3,05% N 10,81%

2-Methyl-lin.-Naphtophenazinchinon.

Zu einer schwach erwärmten Suspension von 5 g 2-Methyl-lin.-dihydronaphtophenazin (dargestellt aus o-Diamidotoluol durch Kon-

[17]) A. 319, 261.

densation mit 2-3-Dioxynaphtalin) in 50 ccm Eisessig wird eine Lösung von 12 g Chromsäure in 60 ccm Eisessig allmählich zugegeben. Die gelbgrüne Lösung wird filtriert, mit Wasser verdünnt, und der hierbei ausfallende Niederschlag aus Eisessig umkristallisiert. Gelbe Nadeln vom F. P.: 314°. Ausbeute: 3,5 g (62 Prozent d. Th.).

Analyse: $C_{17}H_{10}N_2O_2$ ber. C 74,44% H 3,66% N 10,21%
gef. C 74,20% H 3,68% N 10,23%

lin.-Naphtophenazinchinoncarbonsäure(-2).

6 g 2-Methyl-lin.-dihydronaphtophenazin werden in einer Mischung von 60 ccm Eisessig und 20 ccm Essigsäureanhydrid suspendiert, und eine Lösung von 25 g Chromsäure in 130 ccm Eisessig in Portionen zugegeben. Gegen Ende der Reaktion kristallisiert die Naphtophenazinchinoncarbonsäure aus der Lösung aus. Durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol erhält man schwach gelb gefärbte Blättchen, die bei 360° noch nicht schmelzen. Ausbeute: 5 g (68 Prozent d. Th.).

Analyse: $C_{17}H_8N_2O_4$ ber. C 67,11% H 2,63% N 9,23%
gef. C 67,23% H 2,68% N 9,49%

9-Nitro-lin.-naphtophenazin.

Zu einer Lösung von 2,4 g lin.-Naphtophenazin in 100 ccm Eisessig gibt man unter Rühren 1 g Salpetersäure (1,4) in 10 ccm Eisessig gelöst bei 15° zu. Nach 10 Minuten wird die Lösung auf 60° erwärmt, wobei das Mononitroprodukt nach kurzer Zeit auskristallisiert. Rotbraune Nadeln aus Eisessig vom F. P.: 272° (Zers.). Ausbeute: 1,5 g (53 Prozent d. Th.). Das 9-Nitro-lin.-naphtophenazin geht bei der Oxydation mit Chromsäure in lin.-Naphtophenazinchinon über.

Analyse: $C_{10}H_9N_3O_2$ ber. C 69,83% H 3,27% N 15,27%
gef. C 70,07 % H 3,36 % N 15,17 %

9-10-Dinitro-lin.-naphtophenazin.

3,5 g lin.-Naphtophenazin werden in 120 ccm Eisessig gelöst und 5 g Salpetersäure (1,4) in 20 ccm Eisessig bei 70° unter Rühren zugegeben. Die Lösung färbt sich zunächst unter geringer Wärmeentwicklung dunkel, hellt sich aber nach kurzer Zeit wieder auf, wobei das Dinitroprodukt in roten Nadeln auskristallisiert. Ausbeute: 3,0 g (66 Prozent d. Th.). F. P.: über 300° (allmähliche Zers.). Das Dinitronaphtophenazin läßt sich aus Nitrobenzol umkristallisieren

und geht bei der Oxydation mit Chromsäure ebenfalls in das lin.-Naphtophenazinchinon über.

Analyse: $C_{16}H_8N_4O_4$ ber. C 60,00% H 2,50% N 17,50%
gef. C 60,24% H 2,48% N 17,20%

1-2-Benzo-lin.-naphtophenazinchinon.

3 g lin.-ang.-Dinaphtazin (dargestellt nach Fischer und Albert[18]) aus β-Naphtochinon und 2-3-Naphtylendiamin) werden in 70 ccm Eisessig + 25 ccm Essigsäureanhydrid suspendiert und auf dem Wasserbad erwärmt. Hierzu gibt man portionsweise eine Lösung von 6 g Chromsäure in 30 ccm Eisessig, wobei die Substanz in Lösung geht und das Oxydationsprodukt nach kurzer Zeit in braunen Nadeln ausfällt. Gelbe Prismen aus Nitrobenzol vom F. P.: 330°. Ausbeute: 2,4 g (72 Prozent d. Th.). Lösungsfarbe in conc. Schwefelsäure: rotbraun; Küpe: gelbbraun.

Analyse: $C_{20}H_{10}N_2O_2$ ber. C 77,41% H 3,22% N 9,03%
gef. C 77,49% H 3,18% N 8,96%

1-2, 3-4-Dibenzo-lin.-naphtophenazin.

Äquivalente Mengen von 2-3-Naphtylendiamin und Phenanthrenchinon werden in Eisessig erwärmt; das Reaktionsprodukt, das in 85 Prozent Ausbeute d. Th. erhalten wird, fällt sofort aus der Lösung aus. Hellbraune Nadeln aus Nitrobenzol vom F. P.: 295°—297°. Lösungsfarbe in conc. Schwefelsäure: violett.

Analyse: $C_{24}H_{14}N_2$ ber. N 8,48%
gef. N 8,66%

1-2, 3-4-Dibenzo-lin.-naphtophenazinchinon.

5 g 1-2, 3-4-Dibenzo-lin.-naphtophenazin werden in 200 ccm Eisessig suspendiert, auf dem Wasserbad erwärmt und mit einer Lösung von 10 g Chromsäure in 50 ccm Eisessig versetzt. Das Chinon scheidet sich als gelbes Pulver aus der heißen Lösung aus. Gelbe Nadeln aus Nitrobenzol vom F. P.: 365°; Lösungsfarbe in conc. Schwefelsäure: rotbraun; Küpe: orangerot.

Analyse: $C_{24}H_{12}N_2O_2$ ber. C 80,00% H 3,33% N 7,77%
gef. C 80,00% H 3,38% N 8,10%

1-2-Benzo-3-4-chinoxalino-lin.-naphtophenazin.

Äquivalente Mengen von 1-2-Benzophenazinchinon(-3-4) dargestellt nach Fischer und Schindler[19]) und 2-3-Naphtylendia-

[18]) B. 29, 2087.
[19]) B. 39, 2239.

min werden in Eisessig erwärmt. Das Kondensationsprodukt entsteht in 90 Prozent Ausbeute d. Th. und kristallisiert in braunen Nadeln aus der heißen Lösung aus. Orangefarbene Nadeln aus Nitrobenzol vom F. P.: 335°; Lösungsfarbe in conc. Schwefelsäure: dunkelrot.

Analyse: $C_{26}H_{14}N_4$ ber. N 14,65%
gef. N 14,55%

1-2-Benzo-3-4-chinoxalino-lin.-naphtophenazinchinon.

Eine auf dem Wasserbad erwärmte Suspension von 2,5 g 1-2-Benzo-3-4-chinoxalino-lin.-naphtophenazin in 70 ccm Eisessig + 30 ccm Essigsäureanhydrid wird mit einer Lösung von 6 g Chromsäure in 30 ccm Eisessig versetzt. Das Oxydationsprodukt wird hierbei als gelber, pulvriger Niederschlag erhalten. Ausbeute: 2,4 g (89 Prozent d. Th.). Gelbe Nadeln aus Nitrobenzol vom F. P.: über 390°; Lösungsfarbe in conc. Schwefelsäure: rot; Küpe: hellrot.

Analyse: $C_{26}H_{12}N_4O_2$ ber. C 75,72% H 2,91% N 13,59%
gef. C 75,90% H 2,86% N 13,60%

2-3-Benzo-lin.-naphtophenazinchinon.

3 g lin.-Dihydronaphtazin (dargestellt nach Hinsberg[20]) werden in einer Mischung von 100 ccm Eisessig und 35 ccm Essigsäureanhydrid suspendiert und eine Lösung von 6 g Chromsäure in 30 ccm Eisessig allmählich zugegeben. Die Dihydroverbindung geht dabei in ein braunes Pulver über, das aus Nitrobenzol in rotbraunen Nadeln kristallisiert. Ausbeute: 1,4 g (42 Prozent d. Th.). F. P.: über 380°; Küpe: gelb; Lösungsfarbe in conc. Schwefelsäure: braun.

Analyse: $C_{20}H_{10}N_2O_2$ ber. C 77,41% H 3,22% N 9,03%
gef. C 77,37% H 3,23% N 9,11%

2-3-Benzo-lin.-naphtophenazindichinon.

2,5 g lin.-Dihydronaphtazin werden in einer zum Sieden erhitzten Mischung von 100 ccm Eisessig und 35 ccm Essigsäureanhydrid suspendiert, und eine Lösung von 12 g Chromsäure in 60 ccm Eisessig tropfenweise zugegeben. Die Substanz geht zunächst in Lösung; gegen Ende der Reaktion fällt das lin.-Dinaphtazindichinon als hellbraunes Pulver aus. Gelbe Prismen aus Nitrobenzol vom F. P.: über 390°. Ausbeute: 2,4 g (70 Prozent d. Th.). Lösungsfarbe in conc. Schwefelsäure: gelb; Küpe: gelb.

Analyse: $C_{20}H_8N_2O_4$ ber. C 70,58% H 2,35% N 8,23%
gef. C 70,41% H 2,29% N 8,27%

---

[20]) A. 319, 266.

2-3-Naphtylendiamin.

Nach Friedländer und Zakrzewski[21]) werden 80 g 2-3-Dioxynaphtalin und 400 conc. wässriges Ammoniak 12 Stunden auf 240° in einer Eisenbombe erhitzt. Der Bombeninhalt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und dann mit der 10fachen Menge Alkohol 1 Stunde gekocht. Das 2-3-Naphtylendiamin geht dabei in Lösung, während das zum größeren Teil entstandene lin.-Dihydronaphtazin zurückbleibt. Die filtrierte Lösung wird eingedampft, wobei das 2-3-Diaminonaphtalin in schwach gelben Blättchen erhalten wird. Ausbeute: 24 g (30 Prozent d. Th.). Aus wenig Alkohol mit Tierkohle kristallisiert das Diamin in farblosen Blättchen vom F. P.: 198° (Literatur[22] 191° und 193°). In Wasser und Äther ist es sehr schwer löslich.

Analyse: $C_{10}H_{10}N_2$ ber. N 17,72%
gef. N 17,60%

2-3-Diacetyldiaminonaphtalin: Umsetzung des 2-3-Naphtylendiamins mit Essigsäureanhydrid liefert das Diacetylderivat in farblosen Nadeln vom F. P.: 268° (Zers.)

Analyse: $C_{14}H_{14}N_2O_2$ ber. N 11,57%
gef. N 11,30%

Naphtopyrazindicarbonsäure(2-3).

Nach Friedländer und Zakrzewski[23]) werden 10 g 2-3-Naphtylendiamin mit 20 g Dioxyweinsaurem Natrium in 200 ccm 5prozentiger Salzsäure umgesetzt. Ausbeute: 10 g (37 Proz. d. Th.) Orangegelbe Nadeln vom F. P.: 195° (Literatur[23]: 192°).

Analyse: $C_{14}H_8N_2O_4$ ber. N 10,45%
gef. N 10,74%

Naphtopyrazindicarbonsäuredimethylester: Gelbe Nadeln aus Methylalkohol vom F. P.: 176°.

Analyse: $C_{16}H_{12}N_2O_4$ ber. N 9,45%
gef. N 9,35%

Naphtopyrazindicarbonsäureanhydrid: Umsetzung der Naphtopyrazindicarbonsäure mit Essigsäureanhydrid liefert in 84 Prozent Aus-

---

[21]) B. 27, 764.
[22]) s. 21); Sachs, B. 39, 3022.
[23]) B. 27, 765.

beute d. Th. das Anhydrid in roten Blättchen vom F. P.: über 300° (ungenau).

Analyse: $C_{14}H_6N_2O_3$ ber. C 67,20% H 2,40% N 11,20%
gef. C 67,50% H 2,49% N 11,30%

6-7-Benzochinoxalin. (lin.-Naphtopyrazin). 1. Methode.

10 g Naphtopyrazindicarbonsäure werden in die 10fache Menge zum Sieden erhitztes Nitrobenzol eingetragen, wobei die Säure unter CO_2 Abspaltung in Lösung geht. Die erkaltete Lösung wird filtriert und dadurch von geringen Mengen eines auskristallisierten Nebenproduktes befreit. Nach Abtreiben des Nitrobenzols mit Wasserdampf wird das 6-7-Benzochinoxalin erhalten, das aus viel Wasser oder verdünntem Alkohol in goldgelben Nadeln kristalliert, die beim Trocknen verwittern und in ein schwach gelb gefärbtes Pulver vom F. P.: 127° übergehen. Ausbeute: 3 g (44 Prozent d. Th.). Mit Mineralsäuren bildet das 6-7-Benzochinoxalin rot gefärbte Salze.

Analyse: $C_{12}H_8N_2$ ber. C 80,00% H 4,44% N 15,56%
gef. C 80,16% H 4,42% N 15,80%

Das hierbei entstehende, oben erwähnte Nebenprodukt kristallisiert aus Nitrobenzol in gelben Blättchen vom F. P.: 339° und ist in Natronlauge mit gelber Farbe löslich. Die Analyse weist auf die Summenformel: $C_{12}H_8N_2O$ hin, vermutlich ein Oxybenzochinoxalin.

Analyse: $C_{12}H_8N_2O$ ber. C 73,67% H 4,08% N 14,28%
gef. C 73,75% H 3,93% N 14,30%

2. Darstellungsmethode des 6-7-Benzochinoxalins.

10 g 2-3-Naphtylendiamin werden in 30 ccm Pyridin gelöst und eine wässrige 40prozentige Glyoxallösung in geringem Überschuß bei Raumtemperatur zugegeben. Die Lösung erwärmt sich hierbei auf 40°. Man läßt kurze Zeit bei 40° nachrühren und gibt dann das Reaktionsgemisch in 1000 ccm Wasser, wobei das 6-7-Benzochinoxalin in Nadeln auskristallisiert. Es ist mit dem aus Naphtopyrazindicarbonsäure dargestelltem Produkt identisch. Ausbeute: 7 g (61 Prozent d. Th.).

Dinitrobenzochinoxalin: Durch Einwirken von Salpetersäure auf 6-7-Benzochinoxalin in Eisessig bei 85° entsteht in 50 Prozent Ausbeute d. Th. ein Dinitroprodukt, das in gelben Nadeln aus der anfangs roten (Salzbildung) aber bald gelb werdenden Lösung auskristallisiert. F. P.: ungenau (allmähl. Zersetzung über 258°).

Analyse: $C_{12}H_6N_4O_4$ ber. C 53,33% H 2,22% N 20,70%
gef. C 53,14% H 2,41% N 20,60%

Oxydation des 6-7-Benzochinoxalins.

2 g 6-7-Benzochinoxalin werden in 20 ccm Eisessig gelöst und in der Siedehitze mit einer Lösung von 6 g Chromsäure in 30 ccm Eisessig tropfenweise versetzt. Es findet eine heftige Reaktion statt, wobei gegen Ende ein Oxydationsprodukt in orangefarbenen Blättchen ausfällt. Ausbeute: 0,5 g; F. P.: über 390°. Das Produkt löst sich in Alkalien mit roter Farbe, ist aber in allen org. Lösemitteln unlöslich. Die Analyse, welche die Summenformel $C_{12}H_6N_2O_4$ erkennen läßt, weist auf ein Dioxybenzochinoxalinchinon hin.

Analyse: $C_{12}H_6N_2O_4$ ber. C 59,50% H 2,48% N 11,57%
gef. C 59-66% H 2,65% N 12,05%

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium der I.G.-Farbenindustrie Frankfurt/Main-Höchst unter Leitung von Herrn Dir. Dr. G. Kränzlein in der Zeit vom 1. September 1935 bis 1. April 1937 ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Dir. Dr. G. Kränzlein sowie Herrn Dr. W. Eckert für mir erteilten Rat und liebenswürdige Unterstützung an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf

Am 8. Juni 1910 wurde ich, Erich Jutz, in Rotenburg a. F. geboren. Von 1916 bis 1921 besuchte ich die Volksschule und trat dann in die höhere Schule ein. Ostern 1930 verließ ich die Oberrealschule in Mainz mit dem Reifezeugnis, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Im Wintersemester desselben Jahres ließ ich mich an der Technischen Hochschule zu Darmstadt immatrikulieren, wo ich November 1933 das Diplomvorexamen für Chemie bestand. Anschließend setzte ich das Studium an der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt a. M. fort, wo ich Mai 1935 das Doktorandum bestand. Auf Grund besonderer Verhältnisse wurde mir, im Einverständnis mit der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität zu Frankfurt a. M. und Herrn Dir. Dr. Kränzlein erlaubt, vorliegende Arbeit im Laboratorium der I. G. Farbenindustrie Höchst auszuführen, die ich April 1937 abschloß.